

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



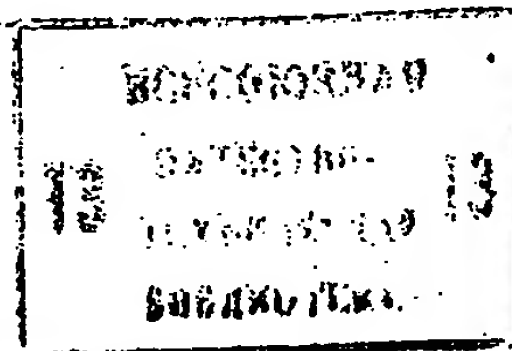
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1085991** **A**

3(51) C 08 G 75/08

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3507846/23-05

(22) 03.11.82

(46) 15.04.84. Бюл. № 14

(72) И.М. Толчинский, Л.А. Широкова,
О.А. Козлов, А.В. Пирогов, Г.Н. Шкроб,
С.К. Крашенинников и А.А. Константи-
нов

(71) Институт нефтехимического син-
теза им. А.В. Топчиева и Специальное
конструкторское бюро Института
нефтехимического синтеза им. А.В. Топ-
чиева

(53) 678.684.02(088.8)

(56) 1. Патент Великобритании
№ 1042149, кл. C 3 P, опублик. 1966.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИТИРАНОВ
полимеризацией пропиленсульфида
или сополимеризацией его с этилен-
сульфидом и аллилтиоглицидиловым
эфиром в среде углеводородного раст-
ворителя в присутствии в качестве ка-
тализатора кадмий-бис-аллилмеркаптида
при перемешивании реакционной массы,
отличающийся тем, что,
с целью улучшения физико-механичес-
ких свойств полимеров и их вулкани-
затов, перемешивание осуществляют
коаксиальными цилиндрами при сдвиго-
вом течении смеси.

(19) **SU** (11) **1085991** **A**

Изобретение относится к технологии получения полнотиранов и может быть использовано в химической промышленности, а вулканизаты полимеров, обладающие высокой маслостойкостью и низкой газопроницаемостью - для изготовления рукавов и баков для нефтепродуктов, прокладок и т.п.

Известен способ получения полнотиранов полимеризацией пропиленсульфида или сополимеризацией его с этиленсульфидом и аллилтиоглицидиловым эфиром в среде углеводородного растворителя в присутствии в качестве катализатора кадмий-бис-аллилмеркаптида при перемешивании реакционной массы. Согласно этому способу катализатор и смесь мономеров загружают в обычный цилиндрический реактор, перемешивание в котором производят с помощью встряхивающего устройства [1].

Недостатком этого способа является невозможность непрерывного слежения за реакцией полимеризации. Периодический отбор проб вискозиметром, встроенным в реактор, дает запаздывающую информацию, что сопряжено с неудовлетворительной воспроизводимостью операций и, как следствие, приводит к получению продукта с низкой степенью кристалличности и неудовлетворительными физико-механическими свойствами полимеров и их вулканизатов.

Цель изобретения - улучшение физико-механических свойств полимеров и их вулканизатов.

Цель достигается тем, что согласно способу получения полнотиранов полимеризацией пропиленсульфида или сополимеризацией его с этиленсульфидом и аллилтиоглицидиловым эфиром в среде углеводородного растворителя в присутствии в качестве катализатора кадмий-бис-аллилмеркаптида при перемешивании реакционной массы перемешивание осуществляют коаксиальными цилиндрами при сдвиговом течении смеси.

Сущность способа заключается в следующем.

Неподвижный реактор монтируют из двух коаксиальных цилиндров на общем днище. В образованную кольцевую емкость загружают реакционную смесь. Затем вращающийся третий коаксиальный цилиндр погружают в узкий кольцевой зазор между двумя неподвиж-

ными цилиндрами. Расстояние между нижней гранью вращающегося цилиндра и днищем составляет несколько миллиметров. Третий коаксиальный цилиндр приводит во вращение электродвигателем с полую ось, благодаря которому поддерживается линейная зависимость крутящего момента сил от приложенного к обмотке управления двигателя электрического напряжения. Величину напряжения сдвига определяют крутящим моментом электродвигателя и геометрическими размерами кольцевого рабочего узла, в котором проводят реакцию полимеризации. Крутящий момент задают напряжением питания двигателя. Период вращения ротора, которым является третий коаксиальный цилиндр, погруженный в зазор между двумя неподвижными цилиндрами, измеряют фотодиодным датчиком импульсов периода вращения. Регистрацию импульсов в цифровом виде осуществляют частотомером и транскриптором с электроуправляемой цифровпечатывающей машиной. Определяемые скорости сдвига потока позволяют описать макрокинетику полимеризации.

Опыты проводят при 20-50°C (желательно при 30°C) и атмосферном давлении. Начальное напряжение на клеммах электродвигателя 2 В. После загрузки мономеров в массу (или в растворителе) и катализатора в реактор последний термостатируют и проводят операцию в заданном режиме.

П р и м е р 1. Полимеризация пропиленсульфида (ПС) под влиянием кадмий-бис-аллилмеркаптида (КБАМ) в среде углеводородного растворителя - толуола.

ПС 14,8 г ~15 мл

Толуол 85 мл

Загрузка (всего 100 мл раствора)

Концентрация ПС в толуоле 2 моль/л

концентрация КБАМ 1 вес.%, считая на ПС (на 100 мл раствора берут 0,148 г КБАМ). В реактор емкостью 150 мл загружают 50 мл реакционного раствора. Температура в воздушном ультратермостате 30°C. Напряжение питания электродвигателя 2 В. Время одного оборота ротора реактора - холостой ход - 0,349 с. Динамическая вязкость толуола при 30°C 0,457 Пз.

В таблице приведены данные зависимости вязкости реакционной смеси при 30 С от времени реакции.

Время, мин	Динами- ческая вязкость, Пз	Характе- ристи- ческая вязкость, дл./г	Средневяз- костная молекуляр- ная масса, $M_n \cdot 10^{-3}$
15	0,38	0,075	10
35	0,49	0,104	10,2
55	0,87	0,212	25
75	1,34	0,315	40
95	1,75	0,40	55
115	2,07	0,45	63
135	2,33	-	-
155	2,40	0,56	80
175	2,40	0,56	80
195	2,39	-	-
215	2,30	0,53	75
255	2,30	0,53	75

* M_n - средневязкостные молекулярной массы полипропиленсульфида (ППС), вычисленные по уравнению Эскина $[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,86}$ (бензол, 20°C).

Параллельный опыт синтеза ППС, проведенный в реакторе с магнитной мешалкой, показывает почти полное совпадение значений молекулярной массы за период 255 мин - 68000. Рентгенограммы образцов ППС, полученных в реакторе с коаксиальными цилиндрами, показывают более высокую степень кристалличности, чем образцы ППС, синтезированные в реакторе с магнитной мешалкой.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) образца, полученного в реакторе с коаксиальными цилиндрами, дает один эндотермический эффект плавления при 58-60°C, тогда как образец, полученный в реакторе с магнитной мешалкой, оказывает весьма широкий пик при 50°C, что свидетельствует о его более низкой степени кристалличности.

Пример 2. Полимеризация ПС на "живых" цепях ППС. Реакционный раствор, приготовленный для примера 1, хранят в течение 14 сут в количестве 50 мл при комнатной температуре в конической колбе с притертой пробкой. Добавляют к частично запolyмеризованному раствору 7,5 мл ПС и из разбавленного раствора 50 мл загружают в реактор с коаксиальными цилиндрами. Температуру поддерживают на уровне $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Начальное напряжение питания электродвигателя 2 В. Продолжительность опыта 270 мин. Начальная вязкость 0,022 Пз, конечная 2 Пз. Степень конверсии 93 вес.%, т.е. глубина превращения такова, что рост цепи должен контролироваться диффузией. Несмотря на это, как и в примере 1, рентгенограммы и ДТА показывают более высокие показатели качества продукта, полученного в реакторе с перемешиванием коаксиальным цилиндром, чем в обычном.

Пример 3. Параллельный опыт полимеризации ПС в двух реакторах: а) с коаксиальными цилиндрами, в) в пробирке, установленной на встряхивающем устройстве.

Состав реакционной смеси

КБАМ 0,148 г

ПС 14,8 г

Толуол 85 мл

50 мл раствора загружают в коаксиальный реактор и ведут опыт в течение 360 мин при 30°C. Остальные 50 мл раствора загружают в герметически закрытую пробирку и при 30°C встряхивают на аппарате в течение 360 мин. Конечная вязкость продуктов в обоих реакторах около 6 Пз, но рентгенограммы показывают, что кристалличность продукта, полученного в коаксиальном реакторе, выше, чем кристалличность продукта, полученного в пробирке.

Пример 4. Получение трехкомпонентного вулканизуемого эластомера. Характеристика мономеров. Этиленсульфид (ЭС) - подвижная бесцветная жидкость с резким специфическим запахом. Мол. масса 60, температура кипения 55-56°C, $d_4^{20} = 1,012$, $n_D^{20} = 1,4940$. Хроматограмма показывает, что основного продукта 99,4%. ПС - бесцветная жидкость с резким запахом. Мол.масса 74, температура кипения 74-76°C/755 мм рт.ст., $d_4^{20} = 0,956$, $n_D^{20} = 1,4753$. Хроматограмма показыва-

ет, что основного продукта 99,8%. Аллилтиоглицидный эфир (АТГЭ) - густая жидкость с резким запахом, действует на слизистые оболочки весьма агрессивно. Мол.масса 130, температура кипения 47,5-48°C/2 мм рт.ст. или 190-195°C/760 мм рт.ст., $d_4^{14} = 1,07$, $n_D^{20} = 1,4920$. Растворитель - толуол, мол. масса 92, т.кип. 110°C, $d_4^{20} = 0,87$, $n_D^{20} = 1,497$.

КБАМ получают следующим образом.

К аллилмеркаптану прикапывают раствор ацетата кадмия в метаноле. выпадающий осадок промывают серным эфиром и хранят в замкнутом стеклянном сосуде в атмосфере аргона, исключают воздействие света. Катализатор КБАМ - белый порошок, растворяющийся в процессе полимеризации в мономере с образованием прозрачного раствора. ЭС и ПС получают соответственно из этиленкарбоната и пропиленкарбоната путем добавления к ним роданида калия. Синтезированные ЭС и ПС освобождают от следов влаги и двуокиси углерода над цеолитом, перегоняют над гидридом кальция. Роданид калия сушат при 160°C. Аллилтиоглицидный эфир синтезируют из аллилового спирта и этилхлоргидрина в присутствии четыреххлористого олова, трехчленный цикл замыкают щелочью с последующей заменой атома кислорода атомом серы. Проведение опыта: Готовят мономерную смесь следующего состава, м.д. (всего 1,00):

ПС	0,672
ЭС	0,266
АТГЭ	0,062

К указанной смеси мономеров добавляют 1 мас.% КБАМ, считая на массу смеси мономеров, а также растворитель - толуол, объем которого превышает в 5-6 раз объем реакционной смеси (точней на каждый 15 объемов последней - 85 объемов растворителя). Раствор перемешивают до полного растворения катализатора в коаксиальном реакторе, находящемся в термостате при 30°C. Задают начальное напряжение питания электродвигателя 2 В. Включают запись продолжительности одного оборота ротора реактора. Через 6 ч, в течение которых непрерывно производят запись интенсивности нарастания вязкости, операцию заканчивают, прибор выключают и оставляют до следующего утра для "созревания" продукта. На следующ-

ий день содержимое реактора выгружают в емкость с 10-кратным избытком охлажденного метанола. Высаженный из ротора метанолом полимер отделяют от растворителя и спирта, сушат под вакуумом при 25-30°C и взвешивают. Выход продукта 90-93 мас.% вязкость, η , Пз:

10 при 30°C 40°C 61,5°C

741852 146824 29950

мол. масса ~70000

15 Трехкомпонентный эластомер до вулканизации анализируют на содержание гомополимеров следующим образом: небольшой образец продукта растворяют в бензоле и хлороформе для выяснения присутствия гомополимера этиленсульфида, который не растворим в этих растворителях. Если образец растворяется полностью - 20 гомополимера ЭС нет.

25 Для определения наличия гомополимера ПС применяют метод турбодиметрического титрования. При титровании образца эластомера получают мономодальные кривые, что однозначно указывает на отсутствие гомополимера ПС. 30 Наличие кратных связей в эластомере, необходимых для завершающей стадии - вулканизации, проверяют ИК-спектром на присутствие полосы поглощения при 1640 см⁻¹.

35 Вулканизацию проводят на вальцах при 140°C.

40 Состав ненаполненного вулканизата эластомера по примеру 4 следующий, мас.ч.:

Эластомер	100
Сера	0,3
Ускоритель (тетраэтилтиурамдисульфид)	0,3
Окись цинка (активатор)	1
Стеариновая кислота	1
Антиокислитель (фенил-2-нафтил-амин)	0,2

50 Физико-химические свойства вулканизата

55 Предел прочности при растяжении, кгс/см² 80-110

Относительное
удлинение
при разрыве, % 195-250
Остаточное
удлинение, % 9,3-12
Набухаемость
в бензине
за 24 ч, % 2,8-3
Набухаемость
в маслах
"- -, % 0,8-2,8

Константа
проницаемости
по азоту 25°C,
2 ат, см³/ат.см².с 1,65-2,35·10⁻⁹
5 Как следует из примеров, предлагаемый способ в сравнении с известным позволяет получать полимеры с более высокой кристалличностью и,
10 как следствие, улучшить физико-механические свойства полимеров и вулканизаторов на его основе.

Редактор М.Келемеш Составитель А.Горячев Корректор С.Шекмар
Техред Т.Фанта
Заказ 2169/24 Тираж 469 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4